

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
15 janvier 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/004893 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 23/30Georges [FR/FR]; 25F rue André Lassagne, F-69300  
CALUIRE (FR).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002040(74) Mandataires : COLOMBET, Alain etc.; CABINET  
LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS  
CEDEX 09 (FR).

(22) Date de dépôt international : 1 juillet 2003 (01.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/08318 3 juillet 2002 (03.07.2002) FR(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-  
ENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,  
F-75016 PARIS (FR).(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
FIGUERAS, François [FR/FR]; 4, rue Villon, F-69003  
LYON (FR). ESSAYEM, Nadine [FR/FR]; Cha-  
puly, F-38540 SAINT JUST CHALEYSSIN (FR).  
FECHE, Cyril [FR/FR]; 2, avenue Roberto Rossellini,  
F-69100 VILLEURBANNE (FR). LORIDANT, Stéphane  
[FR/FR]; 63, avenue du Parc, F-01700 MIRIBEL (FR).  
PALOMEQUE, Jorge [MX/MX]; Tepetlascalco n°59,  
Col.Nueva Lxtacala, 54160 TLANEP (MX). GELBARD,

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: TUNGSTEN CATALYSTS

(54) Titre : CATALYSEURS A BASE DE TUNGSTENE

(57) Abstract: The invention concerns solids comprising a single tungsten oxide layer on a zirconia support and/or titanium dioxide support, characterized in that the tungsten exhibits tetrahedral co-ordination, before and after calcining. The invention also concerns the method for preparing the solids, and their uses as acid catalysis reactions catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne des solides comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone et/ou dioxyde de titane, caractérisé en ce que le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination. L'invention concerne également le procédé de préparation des solides, ainsi que leurs utilisations comme catalyseurs de réactions à catalyse acide.

WO 2004/004893 A2

### Catalyseurs à base de tungstène

[0001] La présente invention concerne un nouveau catalyseur à base de tungstène sur support zircone et/ou dioxyde de titane, son procédé de  
5 préparation et ses utilisations en tant que catalyseur de réactions chimiques, notamment dans le domaine pétrochimique, en particulier le raffinage.

[0002] L'oxyde de zirconium ou zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) est un solide largement utilisé dans la catalyse. Parmi les propriétés physiques qui le rendent  
10 tout à fait adapté pour cet usage, on peut citer son point de fusion élevé (3003 K), sa conductivité thermique basse et sa haute résistance à la corrosion par des acides.

[0003] Du point de vue des propriétés chimiques, c'est un support amphotère, comme l'alumine, qui peut être utilisé dans des réactions  
15 d'oxydation et de réduction. La cristallisation et le frittage des cristallites par calcination ne sont pas désirés pour l'utilisation comme support.

[0004] Il est connu que la zircone développe des propriétés acides par sulfatation et est active pour l'isomérisation de paraffines. La surface spécifique améliore l'activité catalytique. Cette surface peut être augmentée par  
20 le pH de précipitation. Diverses phases cristallographiques sont observées lors de la calcination de la zircone : tétragonale et monoclinique.

[0005] La zircone peut être synthétisée par diverses méthodes comme la précipitation en solution aqueuse de sels de zirconium comme  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrCl}_4$  ou la méthode sol-gel.

[0006] Les catalyseurs de tungstène/zircone ( $\text{W-ZrO}_2$ ) sont connus  
25 depuis longtemps et sont une alternative pour les réactions catalysées par des sites acides. L'avantage de ces solides sur les sulfates est qu'ils ne perdent pas le dopant lors du traitement thermique et ils se désactivent moins. Ils ont été décrits par Hino et Arata (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 1148)  
30 comme des catalyseurs acides forts. La définition comme superacide initialement adoptée a été revue à la baisse, et on admet maintenant

couramment que ce sont des acides forts, capables d'isomériser les paraffines linéaires en iso-paraffines à 523 K environ. Dans la mesure où les sites acides n'ont pas pu être identifiés, ces solides sont caractérisés par une composition chimique et un mode de préparation.

5           **[0007]**       Le solide décrit par Hino et Arata, obtenu par imprégnation de zircone par le métatungstate d'ammonium, doit subir une activation à une température comprise entre 1073 K et 1123 K pour être utilisable en tant que catalyseur d'isomérisation des paraffines. D'autres brevets encore (US 2 739 132, US 3 474 042) présentent de tels catalyseurs obtenus par  
10 imprégnation, sur divers supports comme la silice, des argiles, etc.

**[0008]**       Kresge et coll. (US 5,902,767) ont décrit un catalyseur qui est actif après calcination à 873 K car il contient de faibles quantités de cuivre. Soled et coll. (US 5,113,034) ont en revanche préparé un solide avec du sulfate ou du tungstate et obtiennent un solide, qui est actif après une calcination entre  
15 450°C et 800°C. En fait les exemples démontrent que la première calcination à 600°C est suivie d'une calcination à 800°C avant le chargement du catalyseur. Par la suite, Soled (US 5,648,589) s'est démarqué des travaux de Hino en imprégnant la zircone par une solution de silicate et de tungstate.

**[0009]**       Dans le brevet US 5,510,309, Chang et coll. revendiquent  
20 un solide obtenu par coprécipitation de métatungstate d'ammonium et de  $\text{ZrOCl}_2$  utilisé après calcination au-delà de 700°C, en fait 825°C dans les exemples. Cette procédure conduit à un solide acide, qui peut être additionné de platine et de fer pour donner un catalyseur d'isomérisation de paraffines (US 6,124,232), de dimérisation d'oléfines (US 5,453,556) ou même de  
25 réduction des oxydes d'azote.

**[0010]**       Il n'existe donc pas jusqu'ici de catalyseur tungstène/zircone à forte teneur en tungstène et sans additif, et actif après calcination à une température inférieure ou voisine de 700°C, voire 600°C.

**[0011]**       De plus, un paramètre important à prendre en compte pour  
30 apprécier l'activité catalytique des catalyseurs dans diverses réactions chimiques est le degré d'acidité du support catalytique. La structure des solides

précédemment décrits a fait l'objet de nombreux travaux. La structure des sites acides de ces différents solides reste cependant toujours inconnue.

[0012] En effet, plusieurs auteurs proposent que les sites acides forts correspondent à la formation de micro domaines de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Cette hypothèse permet de réconcilier plusieurs observations expérimentales : la croissance d'activité avec le pourcentage de tungstène (20% sur les plus actifs), la nécessité de chauffer le solide à une température ou le frittage commence à se manifester, ainsi que l'observation dans le spectre Raman des raies correspondant aux clusters de  $\text{WO}_3$ . E. Iglesia et al. (*J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 630-640) rapportent que, sur le solide tungstène/zircone décrit dans cette publication, les atomes de tungstène isolés sont dans un environnement octaédrique déformé, et qu'il n'y a pas de tungstène tétraédrique dans le cas de solide tungstène/zircone. Ce point de vue dominant est repris dans une publication de M. Scheithauer et coll. (*J. Catal.*, **180**, (1998), 1-13).

[0013] J. M. Parera et coll. (*Applied Catalysis A : General*, Elsevier Science, 163 (1-2), (5/12/1997), 165-175) présentent des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène sur support zircone préparés à partir de solutions de métatungstate d'ammonium à pH 6 ou supérieur. Le tungstène, sous forme de monocouche sur le support, présente des espèces tétraédriques mais aussi des espèces octaédriques qui deviennent prépondérantes lorsque le taux de tungstène déposé augmente.

[0014] Sohn et Park (*Langmuir*, **14**, (1998), 6140) ont préparé des catalyseurs  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  ne contenant que 5% de tungstène et qui présentent une raie Raman à  $935\text{ cm}^{-1}$  attribuée à des espèces tétraédriques. Cependant, cette bande disparaît au profit d'une bande attribuée au tungstène octaédrique lorsque la teneur en tungstène croît à 13%. De plus, une bande à  $808\text{ cm}^{-1}$  atteste la présence de micro cristaux de  $\text{WO}_3$ . En outre, ces catalyseurs présentent une acidité relativement faible.

[0015] On peut en déduire que les catalyseurs tungstène/zircone actuels comportent essentiellement du tungstène octaédrique, probablement en

raison de la méthode de préparation basée sur l'utilisation des métatungstates qui ne se décomposent en ions  $\text{WO}_4^{2-}$  qu'à un pH très basique auquel la zirconne ne fixe pas d'anions. Or les propriétés chimiques importantes, dont l'acidité, et les propriétés catalytiques dépendent de la coordination des atomes actifs : on s'attend à une acidité plus forte et des propriétés catalytiques plus sélectives pour des espèces tétraédriques.

[0016] Un autre oxyde, l'oxyde de titane, possède des propriétés superficielles voisines de celles de la zirconne. La zirconne et le dioxyde de titane sont tous deux basiques et non solubles en milieu acide, donc échangeurs d'anions stables. En outre, ces oxydes sont miscibles entre eux, de sorte que les oxydes mixtes zirconne / dioxyde de titane possèdent des propriétés semblables, et en particulier des propriétés de surface proches, de celles des oxydes purs.

[0017] Ainsi, la présente invention a pour objectif de fournir de nouveaux catalyseurs tungstène sur support zirconne et/ou dioxyde de titane ne possédant pas les inconvénients précités, notamment lors de leurs utilisations dans les réactions catalytiques envisagées.

[0018] Plus précisément, un objectif de la présente invention consiste à fournir des catalyseurs tungstène / zirconne et/ou dioxyde de titane à acidité élevée, en particulier plus élevée que les catalyseurs tungstène/zirconne connus jusqu'à présent.

[0019] Un autre objectif de la présente invention est de fournir de nouveaux catalyseurs tungstène / zirconne et/ou dioxyde de titane possédant des propriétés catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, et plus spécifiquement des propriétés plus élevées en terme de sélectivité et/ou de cinétique et/ou de rendement.

[0020] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir de nouveaux catalyseurs à base de tungstène supporté sur zirconne et/ou dioxyde de titane permettant de catalyser des réactions d'oxydation, d'époxydation, d'hydrodésulfuration, d'isomérisation, et autres, réactions effectuées notamment sur des produits provenant de l'industrie pétrochimique.

**[0021]** D'autres objectifs encore apparaîtront dans l'exposé de l'invention qui suit.

**[0022]** Ainsi, l'invention concerne tout d'abord un solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone et/ou dioxyde de titane, caractérisé en ce que le tungstène présente une  
5 coordination tétraédrique, avant et après calcination.

**[0023]** L'invention concerne plus spécifiquement un solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone et/ou dioxyde de titane, caractérisé en ce que :

- 10 a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;
- b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g,  
15 plus particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g.

**[0024]** L'invention concerne plus spécifiquement un solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone et/ou dioxyde de titane, caractérisé en ce que :

- 20 a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;
- b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g,  
25 plus particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g ;
- c) le solide présente une acidité totale mesurée par adsorption d'ammoniac comprise entre 0,1 et 0,5 mmol/g, de préférence entre 0,2 et 0,4 mmol/g, avantageusement d'environ 0,35 mmol/g de solide,  
30 après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C.

[0025] Par "monocouche", on entend une seule couche moléculaire d'oxyde de tungstène, sans formation de cristaux de l'oxyde. En effet, la présence de cristaux de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ), qui présente du tungstène sous forme de coordination octaédrique, ne convient pas au solide selon la présente invention.

[0026] La coordination tétraédrique du tungstène est confirmée par spectrométrie Raman, une raie de résonance à  $935\text{ cm}^{-1}$ , maintenue après calcination à une température voisine de  $600^\circ\text{C}$ , voire supérieure à  $700^\circ\text{C}$ . Les raies de résonance vers  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques du tungstène octaédrique et de micro cristaux de  $\text{WO}_3$  sont absentes du spectre Raman du solide selon la présente invention.

[0027] Le solide selon la présente invention comprend du tungstène, sous forme oxydée, déposé en monocouche sur un support zircone et/ou dioxyde de titane. Par support zircone et/ou dioxyde de titane, on entend que le support peut être constitué de zircone pure ou de dioxyde de titane pur ou encore d'un mélange de zircone et de dioxyde de titane, en toutes proportions.

[0028] Dans le solide selon la présente invention, la quantité de tungstène déposée sur le support est comprise entre 0,5% en poids et 80% en poids, avantageusement entre 1% et 40%, de préférence entre 2% et 25% en poids par rapport à la masse totale du solide.

[0029] Selon un mode de réalisation préférée de la présente invention, le solide comprend une monocouche de tungstène sous forme d'espèces tétraédriques en une quantité comprise entre 5% en poids et 25% en poids, avantageusement entre 10% et 25%, de préférence entre 15% et 25% en poids par rapport à la masse totale du solide.

[0030] Le solide selon l'invention présente des propriétés catalytiques tout à fait intéressantes et présente en outre l'avantage, par rapport aux catalyseurs connus de l'art antérieur, de pouvoir être utilisé sans avoir subi de calcination préalable, généralement nécessaire pour activer le catalyseur. Il est cependant possible d'activer thermiquement le solide selon l'invention, et,

dans ce cas, une température de calcination inférieure à 800°C, plus particulièrement inférieure à 700°C, et avantageusement voisine ou inférieure à environ 600°C est suffisante. Cette température correspond également à la température suffisante pour régénérer le catalyseur.

5           **[0031]**     Le solide de l'invention peut bien entendu être calciné (activé et/ou régénéré) à des températures supérieures, telles que celles habituellement rencontrées pour les catalyseurs tungstène/zircone de l'art antérieur, températures qui sont généralement égales ou supérieures à 800°C. On notera cependant l'avantage économique et environnemental important de  
10 disposer de catalyseurs dont les températures d'activation et/ou régénération sont relativement basses, en particulier inférieures aux températures des catalyseurs disponibles jusqu'à présent.

**[0032]**     Le solide selon la présente invention peut en outre comprendre un ou plusieurs métaux connus pour leurs activités catalytiques,  
15 comme par exemple, le platine, le palladium, le rhodium, le cobalt, le nickel, le fer, etc. Ainsi, les solides de l'invention peuvent être par exemple avantageusement additionnés de palladium ou de platine, afin de catalyser des réactions d'hydrogénation, par exemple hydrogénation de composés aromatiques des carburants en naphènes.

20

**[0033]**     La présente invention concerne également un procédé de préparation du solide tungstène/zircone et/ou dioxyde de titane, caractérisé en ce que l'on dépose une monocouche d'ions  $\text{WO}_4^{2-}$  sur un support zircone et/ou dioxyde de titane.

25           **[0034]**     Le moyen d'obtenir de telles espèces supportées a été trouvé en utilisant un échange d'anions avec la zircone. Parmi les composés du tungstène, l'acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) est stable en milieu très acide, ce qui permet un échange ionique dans de bonnes conditions. L'utilisation de ce composé permet d'obtenir une monocouche de tungstène à la surface du  
30 support, par exemple 20% en poids de tungstène, avec une surface initiale de support d'environ 300 m<sup>2</sup>/g dans le cas d'un support zircone pur.



[0035] De manière très surprenante le solide obtenu par cette technique présente une raie Raman importante à environ  $935\text{ cm}^{-1}$ , attribuable au tungstène tétraédrique, sans bandes à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ni à  $800\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux microcristaux octaédriques de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Il doit être en outre signalé ici que ces spectres sont obtenus après chauffage sous air à  $600^\circ\text{C}$ .

[0036] Plus particulièrement, le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) oxydation d'acide tungstique en acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) ;
- b) échange d'anions, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, entre la solution d'acide peroxotungstique ainsi obtenu et un support zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) hydraté et/ou dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) hydraté ; et
- c) récupération du solide tungstène/zircone et/ou dioxyde de titane.

[0037] Dans la première étape a), l'oxydation de l'acide tungstique peut être effectuée selon diverses méthodes, avantageusement sous l'action de peroxyde d'hydrogène, sans être toutefois limité à cet agent d'oxydation. Selon une alternative, il peut être avantageux d'oxyder du trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) hydraté dans le peroxyde d'hydrogène dilué de 10% à 80%, de préférence de 15% à 60%, par exemple à 30%. D'autres méthodes encore pourront être utilisées pour autant qu'elles conduisent à la formation d'anions  $\text{WO}_4^{2-}$ , seuls à pouvoir ensuite être échangés avec la zircone hydratée et/ou le dioxyde de titane hydraté, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, tout en conservant une structure tétraédrique.

[0038] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) très acide, possédant un pH inférieur à 3, et avec la particularité de se fixer facilement sur un support zircone et/ou dioxyde de titane. En effet, le dioxyde de zirconium, le dioxyde de titane et leurs mélanges présentent les propriétés d'être des solides amphotères et échangeurs d'anions dans cette zone acide ( $\text{pH} < 3$ ).

**[0039]** Il doit être compris que d'autres oxydes métalliques possédant les propriétés requises pour les solides de l'invention et telles qu'elles viennent d'être définies ci-dessus peuvent également former des supports convenables, et font par conséquent partie intégrante de la présente invention.

**[0040]** Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le procédé de la présente invention met en œuvre un support comprenant de la zirconne pure, c'est-à-dire sans dioxyde de titane. L'invention n'est toutefois pas limitée à ce seul type de support et comprend également les solides à support  $\text{TiO}_2$  pur, c'est-à-dire sans zirconne, mais aussi les solides dont le support consiste en un mélange de zirconne et de  $\text{TiO}_2$ , en toutes proportions. Des charges, additifs et autres, connus de l'homme du métier peuvent également être ajoutés à l'oxyde ou au mélange d'oxydes formant le support des solides selon l'invention.

**[0041]** Jusqu'à présent, les précurseurs utilisés pour fixer le tungstène sur un support tel que la zirconne étaient les métatungstates d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ , pour lesquels, il est connu des ouvrages généraux de chimie minérale (par exemple celui de P. Pascal) que le tungstène était engagé dans une structure de Keggin, formée d'octaèdres. Cette structure ne se transforme cependant en structure  $\text{WO}_4^{2-}$  tétraédrique qu'à des pH très basiques, valeurs de pH auxquelles la zirconne n'échange plus que des cations.

**[0042]** Il a été découvert de manière surprenante que, selon le procédé de la présente invention, l'acide peroxotungstique se décompose à la surface du support en espèces mononucléaires tétraédriques. Ceci a pour conséquence de modifier favorablement les propriétés acides du catalyseur obtenu.

**[0043]** En effet, un catalyseur fortement acide améliore considérablement les propriétés, telles que par exemple cinétiques, sélectivités et rendements, de nombreuses réactions chimiques catalytiques, notamment dans le domaine de la pétrochimie. En particulier, le solide selon l'invention

possède des propriétés d'oxydation inconnues jusqu'à présent sur les catalyseurs usuels dans lequel le tungstène se dissout plus facilement.

5           **[0044]**       Ainsi, la présente invention concerne également l'utilisation du solide tungstène/zircone et/ou dioxyde de titane tel que défini précédemment comme catalyseur acide thermiquement stable, catalyseur d'oxydation et d'époxydation, ou encore d'hydrodésulfuration par addition de nickel.

10           **[0045]**       D'autres champs d'application sont par exemple l'isomérisation de paraffines et d'oléfines, l'hydrogénation des aromatiques, l'oxydation en phase liquide des composés soufrés ou des oléfines, la bromation d'oléfines et en général tous types de réactions connues catalysées généralement par les systèmes tungstène octaédrique/zircone (isomérisation des paraffines linéaires en isoparaffines : Hino et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 1148), par les systèmes tungstène/zircone modifiés par le fer  
15       ou additionnés de platine (isomérisation des alcanes à basses températures : Hsu et coll., *Chem. Commun.*, (1992), 1645) ou encore par les systèmes tungstène/hydrotalcites (de Vos et al., *Catal. Today*, **60**, (2000), 209-218), pour ne citer que certaines de ces réactions, de manière non limitative.

20           **[0046]**       Il a en effet été découvert de manière surprenante que les catalyseurs solides selon la présente invention présentent des propriétés catalytiques bien supérieures aux catalyseurs connus de l'art antérieur pour le même type de réaction. Parmi ces propriétés améliorées, on peut citer entre autres la plus faible température d'activation, environ 600°C (ou environ 873 K)  
25       par rapport à des températures avoisinant les 800°C pour les catalyseurs habituels, ce qui permet d'accroître la surface spécifique du catalyseur et donc son efficacité.

**[0047]**       Alors que les solides obtenus dans l'art antérieur présentent une coordination octaédrique du tungstène ou des microcristaux de trioxyde de tungstène, la coordination tétraédrique du tungstène confère une plus grande  
30

acidité au solide selon l'invention, et par conséquent de meilleurs rendements pour les réactions à catalyse acide (telles que oxydation, époxydation, etc.).

**[0048]** En outre, le solide selon la présente invention possède une grande stabilité chimique et thermique, garantissant ainsi une meilleure aptitude à la régénération du solide.

**[0049]** Ainsi, les solides selon l'invention trouvent une application tout particulièrement intéressante dans les réactions catalytiques d'oxydations de dérivés soufrés, notamment ceux présents dans les hydrocarbures, avant voire après raffinage. Les solides selon l'invention sont ainsi particulièrement adaptés pour la désulfuration des hydrocarbures, notamment des carburants, par exemple les essences, kérosènes et gazoles. En particulier, les solides selon la présente invention se sont révélés être des catalyseurs très performants dans les réactions d'oxydations des benzothiophènes et/ou dibenzothiophènes, substitués ou non.

**[0050]** Les composés soufrés sont particulièrement indésirables dans les hydrocarbures liquides. En effet, à la présence de soufre est associée la corrosion des appareillages et la détérioration des moteurs à combustion. Le soufre empoisonne également les catalyseurs métalliques utilisés dans le raffinage du pétrole et la conversion catalytique des effluents gazeux. Il est en outre reconnu que l'émission des produits soufrés dans l'atmosphère contribue aux pluies acides et à la formation d'ozone, et la spécification actuelle de 500 ppm maximum de soufre, dans le gazole notamment, doit décroître à seulement quelques ppm dans le futur, ce qui demandera des procédés de plus en plus efficaces.

**[0051]** Les composés soufrés, tels que les sulfures, bisulfures et mercaptans, sont d'élimination facile par des procédés de bas coût, mais les thiophènes, comme le benzothiophène (BT), les dibenzothiophènes (DBT) et leurs dérivés, notamment les dérivés substitués, sont plus difficiles à éliminer, étant donné qu'il s'agit de molécules réfractaires.

[0052] Il existe pourtant des procédés permettant d'éliminer le soufre du pétrole et ses dérivés par hydrodésulfuration des BT et des DBT. Cependant, le coût de ces procédés reste très élevé, principalement du fait des conditions opératoires, de la consommation d'hydrogène, et des procédés de post-traitement des gaz, tel que le procédé Claus. De plus, les technologies actuelles de désulfuration des hydrocarbures nécessitent d'être améliorées pour conduire à des produits à teneur en soufre encore inférieure. Les coûts fixes augmentent malheureusement considérablement avec le niveau d'extraction. C'est pourquoi, des procédés alternatifs sont proposés, comme l'adsorption, les procédés biologiques et l'oxydation, cette dernière technique étant une alternative de bas coût qui peut éventuellement remplacer l'hydrodésulfuration.

[0053] En particulier, le procédé d'oxydation des composés soufrés, tels que les BT et DBT, est notamment une alternative à l'hydrodésulfuration car ces composés sont oxydés en sulfoxydes et sulfones, solubles dans les solvants polaires et peuvent ainsi être facilement extraits par des moyens physiques, comme décrit dans la demande de brevet WO 01/48119.

[0054] L'oxydation du dibenzothiophène a été prouvée être possible par des catalyseurs basiques comme les hydrotalcites, en présence de peroxyde d'hydrogène et d'un nitrile. Cependant, ces oxydes mixtes de Magnésium-Aluminium sont peu efficaces, du fait de leur forte basicité qui induit la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

[0055] Les hydrotalcites à l'état de meixnerites réhydratées sont très actives, oxydant le DBT jusqu'à 98% en 30 minutes dans des systèmes liquides monophasiques, cette conversion atteignant 99% en 45 minutes dans un système à 3 phases. Cependant, il est nécessaire d'utiliser des composés comportant une fonction nitrile, conduisant à des sous-produits (acétamide notamment) difficiles à éliminer, rendant ainsi le procédé peu transposable à l'échelon industriel.

**[0056]** De manière surprenante, il a été découvert que les solides selon la présente invention sont beaucoup plus actifs pour l'oxydation des thiophènes et dérivés tels que les BT et DBT, substitués ou non. En effet, la structure tétraédrique du tungstène étant très stable, même à hautes  
5 températures, il a pu être observé des conversions de l'ordre de 99% en des temps de 5 minutes avec le peroxyde d'hydrogène, et de 70% après une heure avec l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP), conversions qui sont tout à fait compatibles avec une application industrielle. Même en présence de solvant nitrile, les solides de la présente invention ne conduisent que peu ou pas du  
10 tout à la formation de sous-produits gênants

**[0057]** La présente invention concerne donc également un procédé de désulfuration par oxydation de composés ou de compositions contenant des composés soufrés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- 15 a) mise en contact du composé ou de la composition à désulfurer avec un agent oxydant et un solide comprenant une monocouche de tungstène tétraédrique, déposée sur un support zircone et/ou dioxyde de titane ;
- b) réalisation de la réaction d'oxydation, dans un solvant approprié, de  
20 préférence à pression atmosphérique, et à une température appropriée, de préférence entre 20°C et la température d'ébullition du solvant ;
- c) élimination des produits d'oxydation du composé ou de la composition de départ.

25 **[0058]** Il doit être compris que, dans le procédé ci-dessus, le support zircone et/ou dioxyde de titane signifie un support à base de zircone, ou à base de dioxyde de titane ou encore à base d'un mélange des deux oxydes précités, dans toutes proportions. On préfère les solides dans lequel le support comprend de la zircone pure, c'est-à-dire sans dioxyde de titane.

30 **[0059]** Par composé ou composition à désulfurer, on entend plus particulièrement les produits issus de la distillation du pétrole, qu'ils soient

raffinés ou non. De tels produits issus de la distillation du pétrole sont par exemple les hydrocarbures, notamment les carburants, en particulier les essences, kérosènes et gazoles, plus spécifiquement les gazoles.

**[0060]** Par composés soufrés, il doit être entendu de préférence  
5 les composés thiophéniques, habituellement présents dans les produits issus de la distillation du pétrole, tels que par exemple le benzothiophène (BT), le dibenzothiophène (DBT) et leurs dérivés, notamment leurs dérivés substitués par un ou plusieurs groupements, choisis notamment parmi les alkyles, en particulier le méthyle. Le procédé selon la présente invention s'est avéré par  
10 exemple particulièrement efficace pour l'oxydation du DBT et ses dérivés substitués, tels que les mono-, di-, tri- ou tétra-alkylbenzothiophènes.

**[0061]** Grâce à la combinaison de l'agent oxydant et du catalyseur solide selon l'invention, les atomes de soufre des composés thiophéniques sont oxydés en groupements sulfones. Les composés sulfonés ainsi obtenus  
15 peuvent ainsi être facilement éliminés du milieu réactionnel selon des techniques classiques connues en soi, telles que décantation, séparation de phases, distillation, etc.

**[0062]** L'agent oxydant peut également être de tout type connu de l'homme du métier, et est avantageusement choisi parmi les peroxydes,  
20 notamment le peroxyde d'hydrogène ou l'hydroperoxyde de tert-butyle. Ces agents oxydants peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

**[0063]** De même les solvants seront choisis en fonction du composé ou de la composition à désulfurer et pourront par exemple être choisis parmi l'eau, les alcanes, par exemple hexane, heptane, octane, nonane,  
25 décane, les alcanols, par exemple le 2-butanol, les solvants polaires en général, comme par exemple les nitriles (acétonitrile) ou les éthers cycliques (tétrahydrofurane, dioxane). Le choix du solvant est en fait lié à la nature de la réaction à réaliser, et sera ainsi surtout guidé par des considérations de non toxicité en général requises pour des applications industrielles et eu égard à la  
30 protection de l'environnement. Il est bien entendu que des mélanges de solvants peuvent être utilisés, et également que la réaction peut avoir lieu en

phase homogène, hétérogène, monophasique, biphasique, voire triphasique. Le composé ou la composition à désulfurer peut également servir de solvant à la réaction.

5           **[0064]**        Il peut en outre être avantageux d'extraire les sulfones du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation de manière à déplacer l'équilibre réactionnel et accroître ainsi l'efficacité du procédé. Bien qu'il soit préféré de conduire la réaction d'oxydation en milieu homogène, l'utilisation de solvant polaire dans un milieu réactionnel multiphasique présente ainsi l'avantage de solubiliser les sulfones et déplacer ainsi l'équilibre comme décrit  
10 précédemment.

**[0065]**        Le rapport oxydant/composés à oxyder peut varier dans de larges proportions, selon les conditions opératoires, la nature de l'oxydant, du composé à oxyder, du solvant utilisé et le taux de transformation souhaité ainsi que de la durée de la réaction envisagée. Ainsi, le rapport oxydant/composés à  
15 oxyder peut par exemple varier de 100/1 à 1/100, de préférence de 100/1 à 1/1. Des résultats tout à fait satisfaisant ont été obtenus avec des ratios oxydant/composés à oxyder compris entre 20/1 et 1/1, tout particulièrement compris entre 10/1 et 2/1.

20           **[0066]**        Le procédé de l'invention s'est ainsi montré être particulièrement efficace pour l'oxydation des composés thiophéniques contenus dans les gazoles, avec des taux de conversion en sulfones compris généralement entre 80% et 99,9% selon les conditions opératoires.

25           **[0067]**        La présente invention concerne par conséquent également les carburants, notamment les gazoles, désulfurés par le procédé de la présente invention.

**[0068]**        Les exemples suivants illustrent les objets de la présente  
30 invention, sans toutefois la limiter d'aucune façon.



**Exemple A : Préparation et caractérisation des catalyseurs solides****Exemple A1 : Préparation d'un support zircone**

Le support zircone est disponible dans le commerce (par exemple chez  
5 MEL® Chemicals) ou bien encore peut être préparé selon des techniques  
connues en soi, et par exemple selon le mode opératoire suivant :

On réalise un précipitation d'hydroxyde de zirconium à pH = 9, à partir  
de 100 mL d'une solution 0,4 M de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et d'une solution  
d'ammoniaque (28%). La suspension est vieillie pendant 2 heures, puis  
10 séparée par centrifugation, lavée plusieurs fois avec de l'eau déionisée jusqu'à  
élimination complète des anions chlorures. Le gel blanc obtenu est séché à  
110°C pendant 22 h, puis broyé.

**Exemple A2 : Préparation du catalyseur**

15 Des catalyseurs tungstène/zircone, avec différentes teneurs en  
tungstène ont été préparés à partir de zircone obtenue par sol-gel, et utilisée à  
l'état hydraté, selon les modes opératoires suivants :

**a) Préparation de  $\text{ZW}_{0,1600}$** 

20 Une solution d'acide tungstique 0,1 M est réalisée par dilution de 6,25 g  
d'acide tungstique dans 250 mL de peroxyde d'hydrogène à 35%. On fait  
ensuite l'échange anionique entre la solution d'acide tungstique et l'hydroxyde  
de zirconium. On compte 75 mL de solution pour 5g d'hydroxyde, dans le cas  
étudié, 10 g d'hydroxyde de zirconium dans 150 mL de solution d'acide  
25 tungstique. L'ensemble est agité pendant 15 min, filtré puis placé à l'étuve à  
80°C pendant 24 heures. Enfin, le solide est calciné sous air (débit 20 cm<sup>3</sup>/min)  
à 600°C pendant 3 heures. Cette zircone tungstée contient 19,4% de  
tungstène.

**b) Préparation de  $\text{ZW}_{0,25700}$**

On prépare une solution d'acide tungstique à 0,25 M par dilution de 15,62 g d'acide tungstique dans 250 mL de peroxyde d'hydrogène à 35%. La suite de la préparation est identique à celle de ZW<sub>0,1600</sub>, le solide étant calciné à 700°C au lieu de 600°C. Cette zircone tungstée contient 19,8% de tungstène, ce qui montre que l'équilibre est entièrement déplacé vers la fixation de tungstène sur la zircone.

c) Préparation de Zr-1, Zr-2, Zr-3 et Zr-4

Pour ces catalyseurs, on a utilisé une zircone commerciale disponible chez MEL® Chemicals (référence MELCAT F20 922/1), de surface spécifique de 309 m<sup>2</sup>/g, échangée par une solution d'acide pertungstique 0,12 M à température ambiante.

Le solide (désigné par Zr-1 dans la suite) a été obtenu en utilisant un excès de tungstène (50 mL de solution 0,1 M pour 2 g de solide). Des catalyseurs Zr-2 à Zr-4, moins concentrés, sont obtenus en diminuant la quantité de solution de tungstène.

Ont ainsi été préparés les solides Zr-1, Zr-2, Zr-3 et Zr-4, dont les teneurs en tungstène W% (exprimées en pourcentage en poids de tungstène) sont données dans le Tableau I suivant :

**- Tableau I -**

Catalyseur	W%
Zr-1	20,61
Zr-2	2,14
Zr-3	5,19
Zr-4	10,17

d) Préparation d'un catalyseur non-conforme à l'invention  
(exemple comparatif)

Le catalyseur ZW<sub>1</sub> a été préparé selon la méthode décrite par E. Iglesia et al., *J. Catal.*, **194**, (2000), 175-187 :

De la zircone hydratée (1 g) est imprégnée à température ambiante par  
5 0,29 mL de métatungstate en solution aqueuse (0,23 M) et agitée pendant  
1 heure. Le solide résultant est séché pendant 12 heures à 110°C, puis calciné  
à 800°C pendant 3 heures sous air sec (20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Ce solide contient  
19,1% de tungstène et est désigné par ZW<sub>1</sub> dans la suite.

### 10 ***Caractérisations physico-chimiques des solides***

Les catalyseurs solides Zr-1 à Zr-4 ont été analysés pour leurs propriétés physiques et chimiques, avec les résultats suivants :

#### 15 a) *Diffraction des rayons X*

La structure de ces solides, confirmé par diffraction de rayons X, est plutôt amorphe (absence de micro cristaux de WO<sub>3</sub>) avec de faibles proportions de zircone tétraédrique révélée par la bande large à 2  $\theta$  égale à 30°.

#### 20 b) *Propriétés texturales*

Les isothermes d'adsorption de ces solides sont de type I correspondant à des échantillons microporeux. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons imprégnés et évacués sur vide à 523 K. Aucune calcination n'a été faite avant ce traitement. Les propriétés sont résumées dans le  
25 tableau II suivant :

**- Tableau II -**

Catalyseur	S <sub>TOT.BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>microporeux</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microporeux</sub> (mL/g)
Zircone de départ	308,8	188,3	0,085
Zr-1	295,5	111,5	0,044

Catalyseur	$S_{\text{TOT.BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{microporeux}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{microporeux}}$ ( $\text{mL/g}$ )
Zr-2	313,6	189,9	0,083
Zr-3	349,3	195,1	0,087
Zr-4	370,7	233,6	0,103

L'incorporation de tungstène sur la zircone a pour effet une augmentation des propriétés texturales pour une teneur en tungstène variant de 2 à 10 %, et diminuant avec une teneur en tungstène de 20 %.

5

### c) Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du solide tungstène/zircone  $\text{ZW}_{0,1600}$ , préparé avec une concentration 0,1 M d'acide tungstique, puis calciné à 600°C est présenté sur la Figure I. Sur cette même Figure I a été porté le spectre Raman du catalyseur tungstène/zircone  $\text{ZW}_1$ .

10

Sur cette Figure I sont portés :

- en abscisse, les longueurs d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  ;
- en ordonnée, l'amplitude du signal;
- en pointillé, le spectre Raman du catalyseur  $\text{ZW}_{0,1600}$  ; et
- en trait plein, le spectre Raman du catalyseur  $\text{ZW}_1$ .

15

La bande à  $935 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au tungstène tétraédrique, alors que le solide  $\text{ZW}_1$  présente les raies du tungstène octaédrique, en accord avec les publications de E. Iglesia et al. (cf. *supra*).

20

### d) Aire spécifique

Le tableau III montre l'influence de la température de calcination et de la concentration de la solution d'acide tungstique sur l'aire BET et la taille des pores des solides selon la présente invention. Ces données sont déduites des isothermes d'adsorption d'azote sur les solides préparés à partir de zircone

25

hydratée possédant une aire BET égale à  $211 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , et un diamètre moyen de pores de 1,4 nm.

**- Tableau III -**

Concentration $\text{H}_2\text{WO}_5$	0,1 M	0,25 M	0,5 M	ZW <sub>I</sub>
T calcination : 600°C	$96 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\varnothing = 1,6 \text{ nm}$	$121 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\varnothing = 1,7 \text{ nm}$	$125 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\varnothing = 1,8 \text{ nm}$	
T calcination : 800 °C	$55 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $4 < \varnothing < 7 \text{ nm}$	$44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $4 < \varnothing < 8 \text{ nm}$	$43 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $4 < \varnothing < 8 \text{ nm}$	$44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $8 < \varnothing < 18 \text{ nm}$

5

**e) Acidité des solides**

L'acidité de ces solides a été mesurée par adsorption d'ammoniac, exprimée en mmole d'ammoniac par gramme de catalyseur et en mole d'ammoniac par mole de tungstène. Les résultats sont résumés dans le

10

tableau IV ci-dessous.

**- Tableau IV -**

Catalyseurs	Tungstène (% en poids)	mmole $\text{NH}_3$ / g. de catalyseur	mole $\text{NH}_3$ /mole W
ZW <sub>0,1600</sub>	19,4	0,35	0,33
ZW <sub>0,1800</sub>	19,5	0,32	0,30
ZW <sub>I</sub>	19,1	0,14	0,14

Le catalyseur de l'invention présente un nombre de sites acides, par  
15 gramme ou mole de tungstène, double du catalyseur ZW<sub>I</sub>. Ceci est cohérent avec la coordination tétraédrique du tungstène des solides de la présente invention observée en Raman.

Ces propriétés acides correspondent aussi à des propriétés catalytiques intéressantes pour l'isomérisation des paraffines dans laquelle un  
20 catalyseur platine-tungstène/zircone calciné à 600°C présente une activité, et se régénère réversiblement (cf. Exemple C *infra*).

**Exemple B : Exemple de conversion de dibenzothiophène en sulfone**

Avec chacun des catalyseurs Zr-1, Zr-2, Zr-3 et Zr-4 précédemment décrits, on réalise des essais d'oxydation de dibenzothiophène (0,5 mmol) avec  
5 du peroxyde d'hydrogène (5 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile, à une température de 298 K (60°C), et une quantité de catalyseur de 0,1 g. Les réactions sont conduites dans un réacteur de 30 mL muni d'un réfrigérant et d'un septum pour le prélèvement d'échantillons. La température est stabilisée par bain d'huile.

10 Les résultats sont présentés sur la Figure II. La conversion de DBT en sulfone est obtenue avec un ordre d'activité Zr-1 > Zr-4 > Zr-3 > Zr-2, identique à celui de la teneur en tungstène dans les catalyseurs. L'équilibre est atteint en 5 minutes avec des conversions allant jusqu'à 99 % pour le solide Zr-1. Cette haute activité est attribuée au tungstène tétraédrique formé à partir de l'acide  
15 peroxotungstique. Aucune formation d'acétamide (provenant de l'acétonitrile) n'a été observée, montrant que le mécanisme de la réaction est différent des mécanismes basiques connus.

À titre de comparaison, un test comparatif a été conduit, dans les mêmes conditions (DBT : 0,5 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 mmol, solvant : acétonitrile,  
20 température de réaction : 60°C), avec 100 mg du catalyseur ZW<sub>1</sub> calciné à 800°C. Le pourcentage de conversion en fonction du temps est présenté à la Figure III et montre clairement la supériorité du catalyseur Zr-1 de la présente invention.

**25 Effets de la concentration en oxydant**

L'utilisation de quantités élevées de peroxyde d'hydrogène a des répercussions sur les coûts fixes du procédé et il est donc nécessaire de déterminer la concentration minimale d'oxydant qui peut être utilisé sans perte d'activité. En reprenant les conditions opératoires exposées précédemment,  
30 divers tests ont été réalisés en faisant varier la concentration de l'oxydant. Le solvant utilisé dans ces expériences est le 2-butanol. Les résultats sont

présentés sur la Figure IV, où apparaissent les divers taux de conversion du DBT en fonction du temps, pour des rapports oxydant/DBT variant de 1 à 10.

La conclusion de ces tests est qu'il est possible de travailler avec des ratios oxydant/DBT inférieurs à 10. En particulier, un ratio égal à 4 est acceptable sans perte d'activité, et une conversion de 70 % peut être atteinte avec un rapport de 2, ce qui peut rendre le procédé économiquement plus attractif.

### **Exemple C : Exemple d'isomérisation d'alcanes**

Cet exemple présente la capacité des catalyseurs selon l'invention à isomériser sélectivement l'hexane en méthylpentanes.

On réalise un mélange mécanique de 80 mg de zircone tungstée selon l'invention avec 80 mg de platine/silice ( $\text{Pt/SiO}_2$ ). La réaction est conduite en phase gazeuse à 225°C, sous débit d'hydrogène et d'azote, avec  $D_T = 1,9$  L/h,  $P_{\text{H}_2} = 5,60$  kPa et  $P_{\text{Hexane}} = 5,47$  kPa.

La réaction se produit par catalyse bi-fonctionnelle, et dans les conditions de la réaction, la vitesse est limitée par la fonction acide. Ce test permet donc de constater (voir Figure V) la plus forte acidité de la préparation revendiquée, après calcination à plus basse température (700°C contre 800°C pour  $\text{ZW}_1$ ).

### **Exemple D : Exemple d'époxydation d'oléfines**

On réalise l'époxydation de 5 mmol de cyclohexène, avec 12,5 mmol de peroxyde d'hydrogène et 0,1 g de catalyseur Zr-3 décrit précédemment, dans 10 mL de méthanol. La réaction est étudiée à 298 K et à 348 K et les résultats, après une heure de réaction sont présentés dans le tableau V suivant :

**- Tableau V -**

Catalyseur	Rendement époxydation (%)	Oxydant	Température (K)
Zr-3	9,8	$\text{H}_2\text{O}_2$	298

Catalyseur	Rendement époxydation (%)	Oxydant	Température (K)
Zr-3	38,1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348
Zr-3	27,9	TBHP	348

Les produits sont l'époxyde seul à 298 K et le cyclohexanediol à 348 K.



## REVENDICATIONS

- 5                   1.     Solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone et/ou dioxyde de titane, caractérisé en ce que le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination.
2.     Solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- 10               a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;
- b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g, plus
- 15               particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g.
3.     Solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;
- 20               b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g ;
- c) le solide présente une acidité totale mesurée par adsorption
- 25               d'ammoniac comprise entre 0,1 et 0,5 mmol/g, de préférence entre 0,2 et 0,4 mmol/g, avantageusement d'environ 0,35 mmol/g de solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C.
- 30               4.     Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de tungstène déposée sur le

support est comprise entre 0,5% en poids et 80% en poids, avantageusement entre 1% et 40%, de préférence entre 2% et 25% en poids par rapport à la masse totale du support.

5                    5. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de tungstène déposée sur le support est comprise entre 5% en poids et 25% en poids, avantageusement entre 10% et 25%, de préférence entre 15% et 25% en poids par rapport à la masse totale du support.

10

6. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est un support zircone.

7. Solide selon l'une quelconque des revendications  
15 précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ou plusieurs métaux choisis parmi le platine, le rhodium, le cobalt, le palladium, le nickel et le fer.

8. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que sa température d'activation et/ou de  
20 régénération est inférieure à 800°C, plus particulièrement inférieure à 700°C, avantageusement voisine ou inférieure à 600°C.

9. Procédé de préparation d'un solide selon l'un des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une monocouche d'ions  
25  $\text{WO}_4^{2-}$  est déposée sur un support zircone.

10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a) oxydation d'acide tungstique en acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) ;

- b) échange d'anions, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, entre la solution d'acide peroxotungstique ainsi obtenu et un support zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) hydraté et/ou dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) hydraté ; et
- c) récupération du solide tungstène/zircone et/ou dioxyde de titane.

5

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) oxydation de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) hydraté en présence d'un agent d'oxydation ;
- 10 b) échange d'anions, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, entre la solution d'acide peroxotungstique ainsi obtenu et un support zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) hydraté et/ou dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) hydraté ; et
- c) récupération du solide tungstène/zircone et/ou dioxyde de titane.

15

12. Utilisation d'un solide selon l'une des revendications 1 à 8 comme catalyseur de réactions d'oxydation, d'époxydation, d'hydrodésulfuration d'isomérisation de paraffines et d'oléfines, d'hydrogénation de composés aromatiques, d'oxydation de composés soufrés ou d'oléfines.

20

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que la réaction catalysée est une réaction à catalyse acide.

25

14. Utilisation selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que la réaction est une réaction catalytique d'oxydation de dérivés soufrés, notamment ceux présents dans les hydrocarbures, avant voire après raffinage.

30

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 pour la désulfuration des hydrocarbures, notamment des carburants, par exemple les essences, kérosènes et gazoles.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée en ce que la réaction est une réaction catalytique d'oxydation de benzothiophènes et/ou dibenzothiophènes, substitués ou non.

5 17. Procédé de désulfuration par oxydation de composés ou de compositions contenant des composés soufrés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- 10 a) mise en contact du composé ou de la composition à désulfurer avec un agent oxydant et un solide comprenant une monocouche de tungstène tétraédrique, déposée sur un support zircone et/ou dioxyde de titane ;
- b) réalisation de la réaction d'oxydation, dans un solvant approprié, de préférence à pression atmosphérique, et à une température appropriée, de préférence entre 20°C et la température d'ébullition du solvant ;
- 15 c) élimination des produits d'oxydation du composé ou de la composition de départ.

18. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le support est un support zircone.

20 19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que les composés ou les compositions à désulfurer sont des produits raffinés ou non, issus de la distillation du pétrole, en particulier des hydrocarbures, et notamment les carburants, en particulier les essences, kérosènes et gazoles, plus spécifiquement les gazoles.

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que les composés sont des dérivés thiophéniques, en particulier les benzothiophènes, les dibenzothiophènes et leurs dérivés, notamment substitués.

30

**21.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène ou l'hydroperoxyde de tert-butyle, ces agents oxydants pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

5

**22.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que le solvant de la réaction est choisi parmi le composé ou la composition à traiter, l'eau, les alcanes, les alcanols, les solvants polaires, ces solvants pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

10

**23.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisé en ce qu'il est réalisé en milieu homogène, hétérogène, monophasique, biphasique, voire triphasique.

15

**24.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, caractérisé en ce que le rapport oxydant/composés à oxyder est compris entre 100/1 et 1/100, de préférence entre 100/1 et 1/1, de préférence encore entre 20/1 et 1/1, et tout particulièrement compris entre 10/1 et 2/1.

20

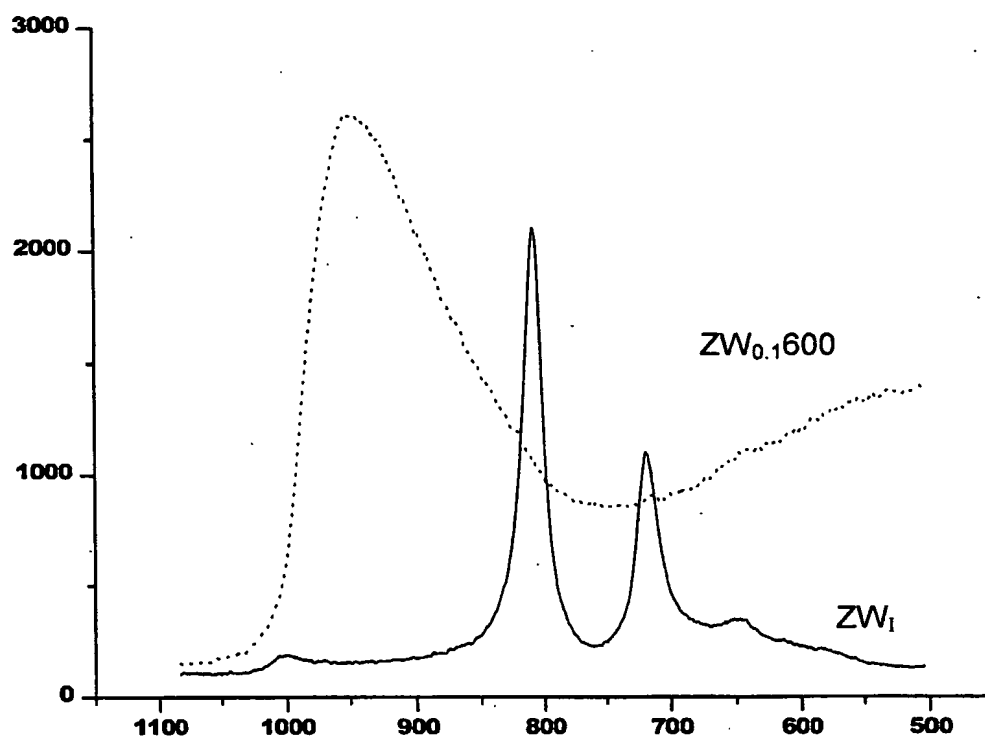
**25.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisé en ce que le produit d'oxydation est éliminé du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.

25

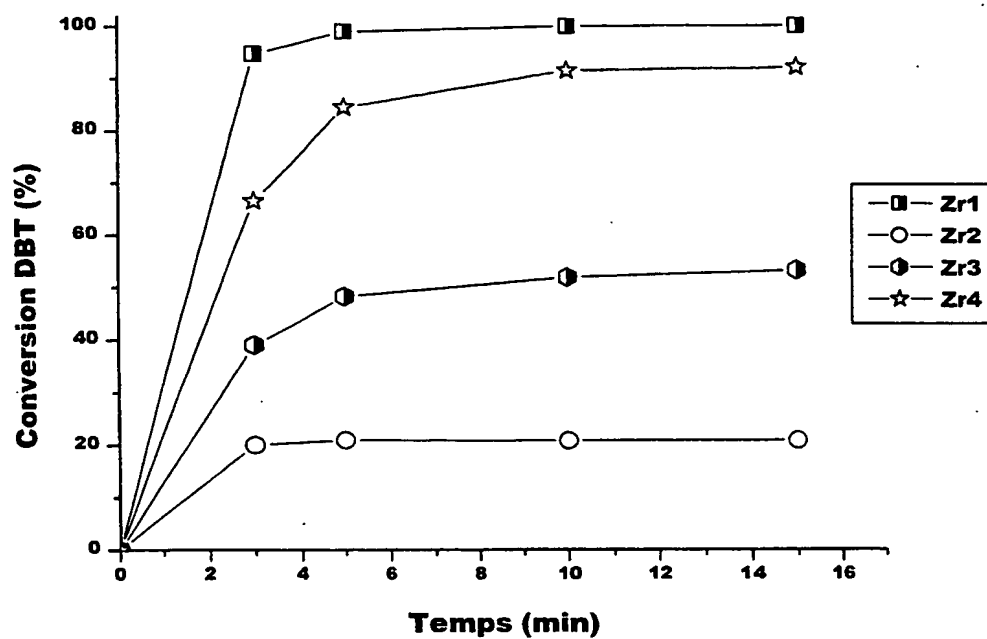
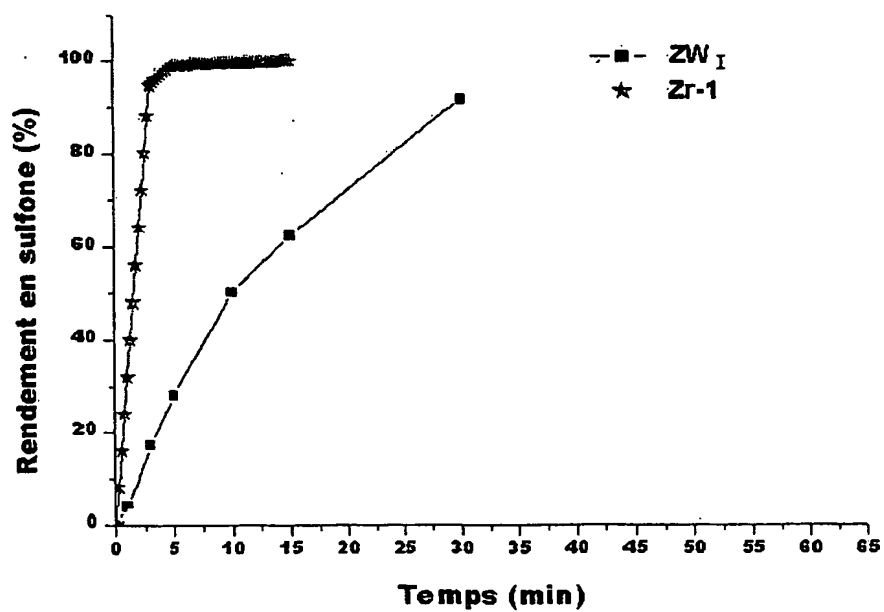
**26.** Carburant désulfuré, substantiellement obtenu selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 17 à 25.

**27.** Carburant selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il s'agit de gazole.

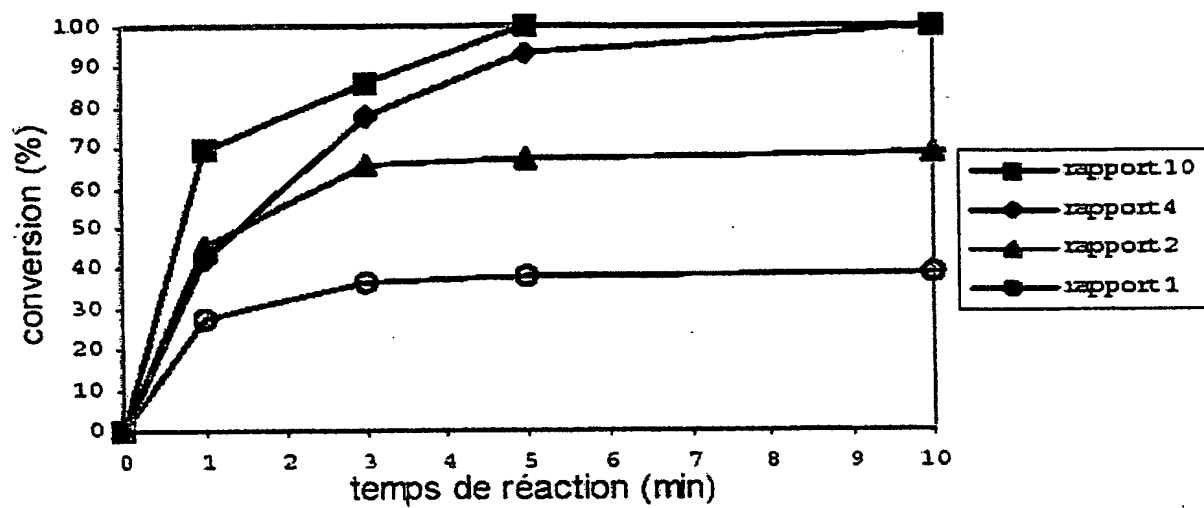
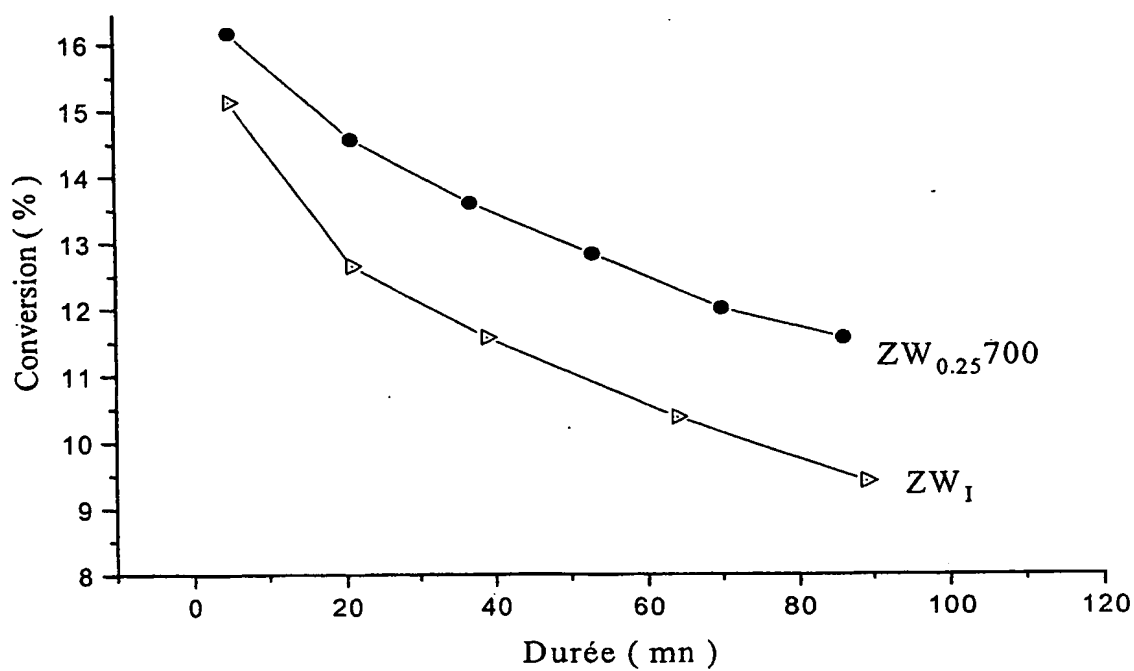
1/3

-- Figure 1 --

2/3

-- Figure 2 ---- Figure 3 --

3/3

-- Figure 4 ---- Figure 5 --



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 janvier 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/004893 A3**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B01J 23/30**,  
21/06, 35/00, 37/02
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002040
- (22) Date de dépôt international : 1 juillet 2003 (01.07.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
02/08318 3 juillet 2002 (03.07.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,  
F-75016 PARIS (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
FIGUERAS, François [FR/FR]; 4, rue Villon, F-69003  
LYON (FR). ESSAYEM, Nadine [FR/FR]; Cha-  
puly, F-38540 SAINT JUST CHALEYSSIN (FR).  
FECHE, Cyril [FR/FR]; 2, avenue Roberto Rossellini,  
F-69100 VILLEURBANNE (FR). LORIDANT, Stéphane  
[FR/FR]; 63, avenue du Parc, F-01700 MIRIBEL (FR).  
PALOMEQUE, Jorge [MX/MX]; Tepetlascalco n°59,  
Col.Nueva Lxtacala, 54160 TLANEP (MX). GELBARD,  
Georges [FR/FR]; 25F rue André Lassagne, F-69300  
CALUIRE (FR).
- (74) Mandataires : COLOMBET, Alain etc.; CABINET  
LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS  
CEDEX 09 (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues
- (88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 15 avril 2004
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: CATALYSTS COMPRISING A TUNGSTEN OXIDE LAYER ON A ZIRCONIA AND/OR TITANIUM OXIDE SUP-  
PORT

(54) Titre : CATALYSEURS COMPRENANT UNE COUCHE D'OXYDE DE TUNGSTENE SUR UN SUPPORT ZIRCONIE  
ET/OU OXYDE DE TITANE

(57) Abstract: The invention concerns solids comprising a single tungsten oxide layer on a zirconia support and/or titanium dioxide  
support, characterized in that the tungsten exhibits tetrahedral co-ordination, before and after calcining. The invention also concerns  
the method for preparing the solids, and their uses as acid catalysis reactions catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne des solides comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone et/ou  
dioxyde de titane, caractérisé en ce que le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination. L'invention  
concerne également le procédé de préparation des solides, ainsi que leurs utilisations comme catalyseurs de réactions à catalyse  
acide.

WO 2004/004893 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No  
PC 03/02040

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/30 B01J21/06 B01J35/00 B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PARERA J M ET AL: "n-butane isomerization on tungsten oxide supported on zirconia"  APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER  SCIENCE, AMSTERDAM, NL,  vol. 163, no. 1-2,  5 December 1997 (1997-12-05), pages  165-175, XP004338258  ISSN: 0926-860X  page 166, left-hand column, line 30  -right-hand column, line 29  table 1  page 170, left-hand column, line 13 - line  16  page 172, left-hand column, line 7 - line  10</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1-5,8, 12,13</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2004

Date of mailing of the international search report

02.03.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte

Application No

PCT

03/02040

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JONG RACK SOHN ET AL.: "Characterization of zirconia-supported tungsten oxide catalyst" LANGMUIR, vol. 14, no. 21, 1998, pages 6140-6145, XP002234339 page 6141, left-hand column, line 6 -right-hand column, last line figures 1,7	1-5,8, 12,13
X	US 2 739 132 A (RIEDL FREDRICK J) 20 March 1956 (1956-03-20) claim 9; example IV	1,8-10, 12,13
Y	column 5, line 3 - line 17; example IV	12-27
X	US 3 474 042 A (PETRINI GUIDO ET AL) 21 October 1969 (1969-10-21) column 2, line 9-15 column 3, line 13 - line 15 claim 1	1,7-10
Y		12-27
A	GB 1 249 079 A (WATTIMENA F;WULFF H P) 6 October 1971 (1971-10-06) page 13, line 34 - line 43	1,8-10
X	WO 01 48119 A (BERNARD JEAN RENE ;FAJULA FRANCOIS (FR); RABION ALAIN (FR); ELF AN) 5 July 2001 (2001-07-05) cited in the application	26
A	the whole document page 11, line 3 - line 6	14,15,27
Y	US 5 543 036 A (MARTENAK DANIEL J ET AL) 6 August 1996 (1996-08-06) abstract column 2, line 38 - line 46 example 1	12-27
X	M.A. VUURMAN ET I.E. WACHS: "Structural determination of supported V2O5-WO3/TiO2 catalysts by in situ Raman spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, vol. 95, no. 24, 1991, pages 9928-9937, XP002234340 abstract page 9930, right-hand column, line 15 - line 26 page 9931, right-hand column, line 16 -page 9932, left-hand column, line 10 page 9934, left-hand column, line 35 -right-hand column, line 4 figures 2,7	1

ISR FR 03/02040

## Box II

On the basis of the prior review under PCT Rule 40.2(e), part of the additional fees are to be refunded.

### Continuation of Box I.2

In the light of paragraph 0039 of the description, it appears that the zirconia and/or the titanium dioxide of the support could be at least partially replaced with other supports. This passage is detrimental to the clarity and conciseness of the claims as a whole. In the absence of specific indications regarding the other supports envisaged by the applicant, and considering the lack of unity, the search has been restricted to zirconia alone as the support.

Furthermore, claims 1 and 8 include functional features linked to the preparation method or to the use, and having an unidentifiable effect on the composition and structure of the product claimed. The heat treatment according to claim 8 can be considered to be equivalent to calcining. Since, in principle, calcining has an effect on the composition and physical structure of a product, the product cannot be the same before and after calcining, meaning that the terms used make claim 1 difficult to understand. It has not been established in the application that the tungsten oxide layer of the product before calcining can have the tetrahedral structure indicated. This product has not been searched.

The subject matter of claims 4 and 5 and the corresponding paragraphs of the description (0028 and 0029) are misleading. The percentage ranges defined in these claims are not consistent.

Finally, the fuel according to claims 26 and 27 has not been defined. The only reference to the desulphurisation method does not enable the features of the fuel to be determined. The applicant has failed to demonstrate that the desulphurised fuel (diesel fuel) according to the application can have technical features different from those of an already marketed desulphurised fuel. The fuel as such has not been searched. The fuel has not been sufficiently described to enable it to be compared with the prior art.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. Claims 1-25

The zirconia-supported solid according to claim 1, the method for preparing same and the use thereof in the methods claimed.

2. Claims 1-25

The titanium dioxide-supported solid according to claim 1, the method for preparing same and the use thereof in the methods claimed.

3. Claims 1-25

The titanium dioxide and zirconia mixed oxide-supported solid according to claim 1, the method for preparing same and the use thereof in the methods claimed.

4. Claims 26, 27

Desulphurised fuels.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Application No  
PCT/ISA/210 03/02040

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2739132	A	20-03-1956	NONE	
US 3474042	A	21-10-1969	AT 277170 B	10-12-1969
			BE 691630 A	22-06-1967
			CH 495776 A	15-09-1970
			DE 1542330 B1	15-04-1971
			FR 1505214 A	08-12-1967
			GB 1167530 A	15-10-1969
			IL 27141 A	19-08-1970
			JP 51001674 B	19-01-1976
			LU 52651 A1	21-02-1967
			NL 6618101 A ,B	26-06-1967
			NO 115733 B	25-11-1968
			SE 329831 B	26-10-1970
			YU 31203 B	28-02-1973
GB 1249079	A	06-10-1971	AT 302983 B	10-11-1972
			BE 748314 A1	01-10-1970
			CH 543497 A	31-10-1973
			DE 2015503 A1	29-10-1970
			DK 133746 B	12-07-1976
			ES 378130 A1	01-06-1972
			FR 2042772 A5	12-02-1971
			IE 34185 B1	05-03-1975
			JP 50030049 B	29-09-1975
			NL 7004582 A ,B,	06-10-1970
			NO 127499 B	02-07-1973
			SE 375530 B	21-04-1975
			US 4367342 A	04-01-1983
			ZA 7002171 A	24-11-1971
WO 0148119	A	05-07-2001	FR 2802939 A1	29-06-2001
			EP 1246889 A1	09-10-2002
			WO 0148119 A1	05-07-2001
			JP 2003518548 T	10-06-2003
			US 2003102252 A1	05-06-2003
US 5543036	A	06-08-1996	AU 688351 B2	12-03-1998
			AU 7333194 A	20-02-1995
			CA 2166288 A1	02-02-1995
			DE 69420849 D1	28-10-1999
			DE 69420849 T2	20-04-2000
			EP 0710152 A1	08-05-1996
			ES 2136201 T3	16-11-1999
			JP 9501867 T	25-02-1997
			WO 9503121 A1	02-02-1995
			US 5993643 A	30-11-1999
			US 6217747 B1	17-04-2001
			US 6224748 B1	01-05-2001
			US 5780382 A	14-07-1998
			US 5719097 A	17-02-1998
			US 5854170 A	29-12-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de internationale No

FR 03/02040

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J23/30 B01J21/06 B01J35/00 B01J37/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>PARERA J M ET AL: "n-butane isomerization on tungsten oxide supported on zirconia"  APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER  SCIENCE, AMSTERDAM, NL,  vol. 163, no. 1-2,  5 décembre 1997 (1997-12-05), pages  165-175, XP004338258  ISSN: 0926-860X  page 166, colonne de gauche, ligne 30  -colonne de droite, ligne 29  tableau 1  page 170, colonne de gauche, ligne 13 -  ligne 16  page 172, colonne de gauche, ligne 7 -  ligne 10</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	<p>1-5,8,  12,13</p>

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02.03.04

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gosselin, D



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No

PC 03/02040

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>JONG RACK SOHN ET AL.: "Characterization of zirconia-supported tungsten oxide catalyst"                      LANGMUIR,                      vol. 14, no. 21, 1998, pages 6140-6145,                      XP002234339                      page 6141, colonne de gauche, ligne 6                      -colonne de droite, dernière ligne                      figures 1,7</p>	1-5,8, 12,13
X	<p>US 2 739 132 A (RIEDL FREDRICK J)                      20 mars 1956 (1956-03-20)                      revendication 9; exemple IV</p>	1,8-10, 12,13
Y	<p>colonne 5, ligne 3 - ligne 17; exemple IV</p>	12-27
X	<p>US 3 474 042 A (PETRINI GUIDO ET AL)                      21 octobre 1969 (1969-10-21)                      colonne 2, ligne 9-15                      colonne 3, ligne 13 - ligne 15                      revendication 1</p>	1,7-10
Y		12-27
A	<p>GB 1 249 079 A (WATTIMENA F; WULFF H P)                      6 octobre 1971 (1971-10-06)                      page 13, ligne 34 - ligne 43</p>	1,8-10
X	<p>WO 01 48119 A (BERNARD JEAN RENE ; FAJULA FRANCOIS (FR); RABION ALAIN (FR); ELF AN)                      5 juillet 2001 (2001-07-05)                      cité dans la demande</p>	26
A	<p>le document en entier                      page 11, ligne 3 - ligne 6</p>	14,15,27
Y	<p>US 5 543 036 A (MARTENAK DANIEL J ET AL)                      6 août 1996 (1996-08-06)                      abrégé                      colonne 2, ligne 38 - ligne 46                      exemple 1</p>	12-27
X	<p>M.A. VUURMAN ET I.E. WACHS: "Structural determination of supported V2O5-WO3/TiO2 catalysts by in situ Raman spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy"                      JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY,                      vol. 95, no. 24, 1991, pages 9928-9937,                      XP002234340                      abrégé                      page 9930, colonne de droite, ligne 15 - ligne 26                      page 9931, colonne de droite, ligne 16                      -page 9932, colonne de gauche, ligne 10                      page 9934, colonne de gauche, ligne 35                      -colonne de droite, ligne 4                      figures 2,7</p>	1

**Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> -  
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
  
2. ☒ Les revendications n<sup>os</sup> -  
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
  
3. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> -  
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

Après réexamen selon la Règle 40.2(e) PCT, une partie des taxes additionnelles est à rembourser.

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
  
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup> -
  
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup> -

Remarque quant à la réserve

- ☒ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

## Suite du cadre I.2

Au vu de la description, paragraphe '0039!, il semblerait que la zircone et/ou le dioxyde de titane du support pourraient être remplacés partiellement ou totalement par d'autres supports. Ce passage nuit à la clarté et à la concision des revendications dans leur ensemble. En l'absence d'indications précises concernant les autres supports envisagés par le demandeur et compte tenu du défaut d'unité, la recherche a été limitée à la seule zircone en tant que support.

Les revendications 1 et 8 comprennent par ailleurs des caractéristiques fonctionnelles qui sont liées au procédé de préparation ou à l'utilisation et dont l'impact sur la composition et la structure du produit revendiqué n'est pas identifiable. Le traitement thermique selon la revendication 8 est assimilable à la calcination. A priori la calcination ayant un impact sur la composition et la structure physique d'un produit, le produit avant et après calcination ne peut être identique, les termes employés nuisent donc à la compréhension de la revendication 1. Il n'a pas été établi dans la demande que la couche d'oxyde de tungstène du produit avant calcination puisse présenter la structure tétraédrique indiquée; ce produit n'a pas été recherché.

L'objet des revendications 4 et 5 et les paragraphes correspondant de la description ('0028!, '0029!) prêtent à confusion. Les plages de pourcentages définies dans ces revendications ne sont pas cohérentes.

Finalement, le carburant selon les revendications 26 et 27 n'est pas défini. La seule référence au procédé de désulfuration ne permet pas de déterminer les caractéristiques du carburant. Le demandeur n'a pas démontré que le carburant (gazole) désulfuré selon la demande puisse présenter des caractéristiques techniques différentes de celles d'un carburant désulfuré déjà commercialisé. Le carburant en tant que tel n'a pas été recherché. Le carburant n'est pas suffisamment décrit pour permettre une comparaison avec l'état de la technique.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-25

le solide selon la revendication 1 ayant la zircone pour support, son procédé de préparation et son utilisation dans les procédés revendiqués

2. revendications: 1-25

le solide selon la revendication 1 ayant le dioxyde de titane pour support, son procédé de préparation et son utilisation dans les procédés revendiqués

3. revendications: 1-25

le solide selon la revendication 1 ayant un oxyde mixte de dioxyde de titane et de zircone pour support, son procédé de préparation et son utilisation dans les procédés revendiqués

4. revendications: 26,27

carburants désulfurés

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No

P R 03/02040

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2739132	A	20-03-1956	AUCUN	
US 3474042	A	21-10-1969	AT 277170 B	10-12-1969
			BE 691630 A	22-06-1967
			CH 495776 A	15-09-1970
			DE 1542330 B1	15-04-1971
			FR 1505214 A	08-12-1967
			GB 1167530 A	15-10-1969
			IL 27141 A	19-08-1970
			JP 51001674 B	19-01-1976
			LU 52651 A1	21-02-1967
			NL 6618101 A , B	26-06-1967
			NO 115733 B	25-11-1968
			SE 329831 B	26-10-1970
			YU 31203 B	28-02-1973
GB 1249079	A	06-10-1971	AT 302983 B	10-11-1972
			BE 748314 A1	01-10-1970
			CH 543497 A	31-10-1973
			DE 2015503 A1	29-10-1970
			DK 133746 B	12-07-1976
			ES 378130 A1	01-06-1972
			FR 2042772 A5	12-02-1971
			IE 34185 B1	05-03-1975
			JP 50030049 B	29-09-1975
			NL 7004582 A , B,	06-10-1970
			NO 127499 B	02-07-1973
			SE 375530 B	21-04-1975
			US 4367342 A	04-01-1983
			ZA 7002171 A	24-11-1971
WO 0148119	A	05-07-2001	FR 2802939 A1	29-06-2001
			EP 1246889 A1	09-10-2002
			WO 0148119 A1	05-07-2001
			JP 2003518548 T	10-06-2003
			US 2003102252 A1	05-06-2003
US 5543036	A	06-08-1996	AU 688351 B2	12-03-1998
			AU 7333194 A	20-02-1995
			CA 2166288 A1	02-02-1995
			DE 69420849 D1	28-10-1999
			DE 69420849 T2	20-04-2000
			EP 0710152 A1	08-05-1996
			ES 2136201 T3	16-11-1999
			JP 9501867 T	25-02-1997
			WO 9503121 A1	02-02-1995
			US 5993643 A	30-11-1999
			US 6217747 B1	17-04-2001
			US 6224748 B1	01-05-2001
			US 5780382 A	14-07-1998
			US 5719097 A	17-02-1998
			US 5854170 A	29-12-1998